

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO
AGENTE SILILANTE - IMOBILIZAÇÃO NA SÍLICA
GEL EM MEIO AQUOSO**

VICTOR HUGO E ARAÚJO PINTO

João Pessoa – PB – Brasil

Dezembro/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO
AGENTE SILILANTE - IMOBILIZAÇÃO NA SÍLICA
GEL EM MEIO AQUOSO**

VICTOR HUGO E ARAÚJO PINTO*

Trabalho apresentado como requisito
para obtenção do título de graduando
em química licenciatura pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca
2^a Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro/2010

P659s Pinto, Victor Hugo e Araújo.
Síntese e caracterização de um novo agente
sililante – imobilização na sílica gel em meio
aquoso / Victor Hugo e Araújo.- João Pessoa,
2010.
48f. : il.
Orientador: Maria Gardênia da Fonseca, Luiza
Nobuko Hirota Arakaki
Monografia (Graduação) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Agente sililante. 3. Sílica gel. 5.
Química verde.

RESUMO

Título: Síntese e caracterização de um novo agente sililante - imobilização na sílica gel em meio aquoso

Autor: Victor Hugo e Araújo Pinto

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

2ª Orientadora: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Palavras-chave: agente sililante, sílica gel, híbrido, química verde

A reação entre *3-aminopropiltriethoxissilano* (AMPTS) com *ácido tioglicólico* (TGA) resultou em um novo agente sililante, AMPTGA. O AMPTGA por apresentar centros básicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre possui habilidade em adsorver cátions metálicos em solução. A imobilização do AMPTGA na superfície da sílica gel foi realizado em acordo com os princípios da Química Verde, utilizando-se água como solvente e temperatura ambiente, sob agitação. Os novos sólidos foram caracterizados por análise elementar (CHNS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de ^{13}C e ^{29}Si , análise termogravimétrica e área superficial. A área superficial foi de 0,43 e 193 m^2g^{-1} para o AMPTGA e Sil-AMPTGA, respectivamente, inferiores ao da sílica gel pura, que é de 484 m^2g^{-1} . A análise termogravimétrica apresentou quatro perdas de massa para o AMPTGA e três perdas de massa para o Sil-AMPTGA. Os espectros na região do infravermelho do AMPTGA registrou bandas características de estiramento OH, CH, C=O e –S–S–. Enquanto que o espectro do Sil-AMPTGA mostrou bandas de estiramento OH, CH e –Si–O–Si–. O espectro de RMN de ^{13}C do AMPTGA registrou sete carbonos quimicamente diferentes. Enquanto que o RMN de ^{29}Si do mesmo, mostrou apenas dois deslocamentos químicos em -58 e -67 ppm atribuído aos tipos de imobilização bidentado e tridentado, respectivamente. O espectro de RMN de ^{13}C do Sil-AMPTGA apresentou apenas três carbonos quimicamente diferentes. O espectro de RMN de ^{29}Si registrou deslocamentos químicos correspondente apenas uma parte molécula do agente sililante e a estrutura da sílica. Enquanto que a análise elementar do Si-AMPTGA mostrou uma razão molar C/N de apenas 3:1. Com isso as caracterizações apresentadas, confirmam que a reação de imobilização do novo agente sililante, AMPTGA, na sílica gel em meio aquoso não ocorreu de forma efetiva.

ABSTRACT

Title: Synthesis and characterization of a new sililante agent - immobilization on silica gel in aqueous.

Author: Victor Hugo e Araújo Pinto

Adviser: Prof^a. Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca

Adviser: Prof^a. Dr^a. Luiza Nobuko Hirota Arakaki

Keywords: silylant agent, silica gel, hybrid, green chemistry

The reaction of 3-aminopropyltriethoxysilane (AMPTS) with thioglycolic acid (TGA) resulted in a new sililante agent, AMPTGA. This matrix has nitrogen, oxygen and sulfur as basic centers, that have ability to adsorb metallic cations in solution. The immobilization of AMPTGA onto silica gel surface was carried out in accordance with the principles of green chemistry, which water was used as solvent and at room temperature, under stirred. The new solids were characterized by elemental analysis of CHNS, infrared spectroscopy, NMR ^{13}C and ^{29}Si , thermogravimetric analysis and surface area. The surface area were $0.43\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and 193 for solids AMPTGA and Sil-AMPTGA, respectively, which were lower than that of silica gel precursor $484\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. The thermogravimetric analysis showed four mass losses for the AMPTGA and three mass losses for the Sil-AMPTGA. The infrared spectra regions of the AMPTGA recorded bands of stretch OH, CH, C=O and -S-S-. While the spectrum of Sil-AMPTGA showed stretching bands OH, CH and -Si-O-Si-. The NMR spectrum of ^{13}C AMPTGA recorded seven chemically different carbons. While the ^{29}Si NMR, proved only two chemical shifts at -58 and -67 ppm assigned to the types of bidentate and tridentate immobilization, respectively. The NMR spectrum of ^{13}C -Sil AMPTGA had only three chemically different carbons. The ^{29}Si NMR chemical shifts corresponding were assigned only a portion of the molecule silylating agent and the structure of silica. While, the elemental analysis of Si-AMPTGA showed a molar ratio C/N of only 3:1. Thus the characterizations described, confirms that the reaction of immobilization of the silylating agent, AMPTGA on silica gel in aqueous solution did not occur effectively.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação de um monômero da sílica gel.....	04
Figura 3.2 – Representação molecular da sílica gel amorfa	05
Figura 3.3 – Esquema de síntese da sílica mesoporosa	07
Figura 3.4 – Representação da superfície da sílica gel destacando os grupos silanóis geminais (a), silanóis vicinais (b), silanóis isolados (c) e siloxanos (d) ..	08
Figura 3.5 – Esquema representativo de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica, nas diferentes formas: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado	10
Figura 3.6 – Rota de imobilização de um agente sililante sobre a superfície da sílica, pela rota heterogênea, rota A, e rota homogênea, rota B.....	11
Figura 4.1 – Reação do ácido tioglicólico com o agente sililante AMPTS	14
Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre (a), da molécula AMPTGA (b) e AMPTS livre (c).....	17
Figura 5.2 – Proposta estrutural do AMPTGA	20
Figura 5.3 – Espectro ^{13}C de RMN-CPMAS do composto AMPTGA	21
Figura 5.4 – Espectro ^{29}Si de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.....	22

Figura 5.5 – Gráfico termogravimétrico do sólido AMPTGA (a) e sua derivada (b).....	23
Figura 5.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e da Sil-AMPTGA (b)	25
Figura 5.7 – Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-AMPTGA	28
Figura 5.8 – Espectro de RMN ^{29}Si da Sílica gel ativada.....	28
Figura 5.9 – Espectro de ^{29}Si da sílica gel modificada (Sil-AMPTGA)	30
Figura 5.10 – Curvas termogravimétricas da sílica gel pura (a), da Sil-AMPTGA (b) e sua derivada (c)	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Percentuais de C, H, N e S teóricos para o TGA e AMPTS, e experimental para o agente sililante sintetizado, AMPTGA.....	17
Tabela 5.2 – Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho das moléculas de AMPTS, AMPTGA e TGA.....	20
Tabela 5.3 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da superfície AMPTGA nos intervalos de temperatura (ΔT)	23
Tabela 5.4 – Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) e relação molar C/N da superfície Sil-AMPTGA.....	24
Tabela 5.5 – Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura e do sólido Sil-AMPTGA	25
Tabela 5.6 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) das superfícies Sil-AMPTGA e sílica gel pura nos intervalos de temperatura (ΔT)	31

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TGA	Ácido Tioglicólico
AMPTS	3-aminopropiltrimetoxissilano
AMPTGA	AMPTS com TGA
Sil	Sílica Gel
Sil-AMPTGA	Sil com AMPTGA
(-Si-O-Si-)	Grupos siloxanos
(-Si-OH)	Grupos silanóis
h	Hora
min	Minutos
s	Segundos
ms	Milissegundos
µs	Microssegundos
v	Deformação axial no plano
δ	Deformação angular no plano
ass	Deformação assimétrica
s	Deformação simétrica
mmol	Milimol
CHNS	Análise elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre
SBET	Área superficial determinada pelo método de BET
TG	Análise Termogravimétrica
¹³ C-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13
²⁹ Si-RMN	Ressonância Magnética Nuclear de Silício-29
CP	Polarização cruzada
MAS	Rotação do ângulo mágico
rpm	Rotações por Minuto
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1.0 – INTRODUÇÃO	01
2.0 – OBJETIVOS	03
2.1 – Objetivos gerais	03
2.2 – Objetivos específicos	03
3.0 – REVISÃO DA LITERATURA	04
3.1 – Sílica	04
3.2 – Preparação da sílica pelo método sol-gel	05
3.3 – Sílica mesoporosa	06
3.4 – Superfície da sílica gel	07
3.5 – Modificações químicas na superfície da sílica	08
3.6 – Aplicações dos híbridos	11
3.6.1- Sílicas modificadas como adsorventes para cátions metálicos em solução	12
4.0 – METODOLOGIA	14
4.1 – Reagentes e Solventes	14
4.2 – Síntese do novo agente sililante	14
4.3 – Imobilização do agente sililante na sílica gel	15
4.4 – Caracterizações dos sólidos	15
4.4.1 – Análise elementar	15
4.4.2 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho .	15
4.4.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ²⁹ Si	15
4.4.4 – Análise Termogravimétrica (TG)	16
4.4.5 – Determinação da área superficial	16
5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 – Caracterização do novo agente sililante AMPTGA	17
5.1.1 – Análise elementar	17
5.1.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ...	18

5.1.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	20
5.1.4 – Análise Termogravimétrica (TG).....	22
5.2 – Imobilização e caracterização do AMPTGA na sílica ativada.....	23
5.2.1 – Análise elementar.....	23
5.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho ...	24
5.2.3 – Área Superficial	26
5.2.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si	27
5.2.5 – Análise Termogravimétrica (TG).....	30
6.0 – CONCLUSÕES.....	32
7.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

1.0 - INTRODUÇÃO

As propriedades das superfícies de alguns sólidos têm sido objeto de muitas pesquisas devido ao seu amplo conjunto de aplicações. Dentre estes sólidos pode-se citar a alumina, zeólitas, carvão ativado, compostos derivados de fosfatos, quitosana natural, filossilicatos, como a crisotila e a vermiculita, sílica gel, dentre outros. Uma das vertentes das pesquisas desenvolvidas no LCCQS (Laboratório de Composto de Coordenação e Química de Superfície) visa à modificação físico-química de superfície pouco reativa desses sólidos, viabilizando-os nas diversas aplicações tecnológicas, tais como: remoção de íons metálicos de solução e contaminantes dos efluentes, transporte de enzimas, trocadores de íons, uso catalítico e cromatográficos. Nesta direção, o presente trabalho trata da modificação química da sílica gel com um agente sililante visando à obtenção de material capaz de adsorver metais pesados em solução e, por conseguinte que possa ser aplicado em águas contaminadas com cátions metálicos. Este aspecto tem ganhado ênfase na pesquisa científica porque há poucas décadas os fatores ambientais estão sendo levados em conta, tanto por pesquisadores acadêmicos como pelas indústrias, devido às legislações que estão cada vez mais rigorosas. Os processos químicos que adotam reagentes, solventes, condições reacionais, rotas sintéticas, que sejam menos poluentes para o meio ambiente, estão sendo priorizados, cuja filosofia é conhecida como Química Verde (LACERDA, 2005; SANSEVERINO, 2000). A implementação de tecnologias limpas é, portanto, mais um grande desafio para a indústria química mundial, apesar de, tanto a pesquisa acadêmica como os processos industriais produzirem quantidades significantes de rejeitos tóxicos e poluentes. Concomitantemente, há a responsabilidade dos químicos em contribuir continuamente para a qualidade do meio ambiente, participando no planejamento, desenvolvimento e modificação de processos e/ou materiais que minimize os níveis de poluição. Nesta perspectiva, a sílica gel organofuncionalizada origina uma classe de materiais denominados de híbridos orgânicos-inorgânicos, cujas propriedades adsorventes em poluentes de diversas natureza encontram várias aplicações relevantes. Esses materiais híbridos têm ganhado destaque por associarem as propriedades específicas do suporte. Entre eles está incluindo a sílica gel, com a reatividade do(s) centro(s) básico(s) presente(s) na molécula orgânica imobilizada.

Assim a agregação desse conjunto de propriedades é importante para uma ação específica do material, como a monitoração e a remoção dos metais pesados de um meio.

O processo de síntese do híbrido ocorre por modificação química da superfície da sílica gel realizada com silanos organofuncionalizantes, também conhecidos como agentes sililantes. É importante que o agente sililante forme uma ligação efetiva com a sílica gel e, no final das sínteses, o sólido apresente uma estrutura inalterada. Na maioria das vezes, a fixação de agente sililante envolve métodos que combinam mais de uma forma de ligação, que podem ser: ligação covalente, policondensação, adsorção e revestimento do suporte (FARIAS, 2009). Nesta perspectiva, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânico de agentes sililantes. A modificação da sílica gel foi realizada com o novo agente sililante, AMPTGA, que é proveniente da reação entre AMPTS e TGA, em água.

2.0 – OBJETIVOS

2.1 - Objetivos gerais

- Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de híbrido inorgânico-orgânico derivado da sílica gel, 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) e ácido tioglicólico (TGA). As sínteses envolvem a reação entre o AMPTS e TGA, formando um novo agente sililante (AMPTGA), e subsequentemente a reação de funcionalização do mesmo com a superfície da sílica gel.

-

2.2 - Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar um novo agente sililante pelos precursores (AMPTS) e (TGA).
- Modificar a superfície da sílica gel pela imobilização do agente sililante supracitado pelo método que segue os princípios da Química Verde.

3.0 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – Sílica

A sílica é composta pelos elementos químicos; Silício (Si) e Oxigênio (O). O silício, depois do oxigênio, é o elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo 74% em silicatos (SHRIVER, 2008). Enquanto que o oxigênio representa aproximadamente 23% da composição da atmosfera terrestre e na crosta terrestre ocorre, principalmente, na forma de silicatos e carbonatos (GREENWOOD, 1984; BRITTO, 2005; PRADO, 2005).

A origem da sílica pode ser de caráter mineral, biogênica ou sintética. A sílica compreende uma larga classe de produtos que se apresenta com fórmula geral: SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, cuja estrutura sólida tridimensional possui uma grande estabilidade. Neste arranjo, o átomo de silício é coordenado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio (Figura 3.1) de forma ordenada e não depende das diferentes fases que podem ser formadas de acordo com as condições do meio como temperatura, pressão e grau de hidratação (GREENWOOD, 1984; SHRIVER, 2008).

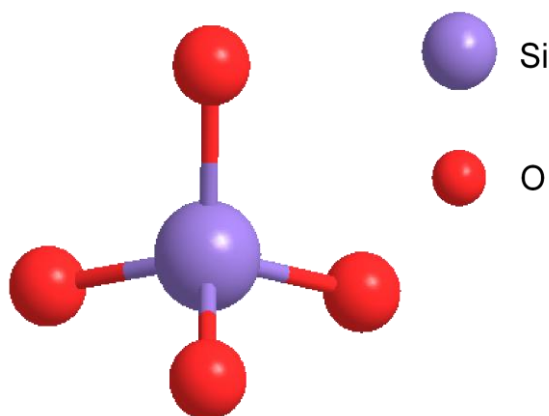


Figura 3.1 – Representação de um monômero da sílica gel.

O quartzo, cristobalita e a tridimita são exemplos de sílicas que apresentam forma cristalina, assim como a coesita e a stishovita, minerais menos abundantes na crosta terrestre, que são formados sob altas pressões. Enquanto que a sílica gel, terra de diatomácea e opala são sílicas que têm estrutura amorfa. A Figura 3.2 mostra o arranjo estrutural desorganizado da sílica gel.

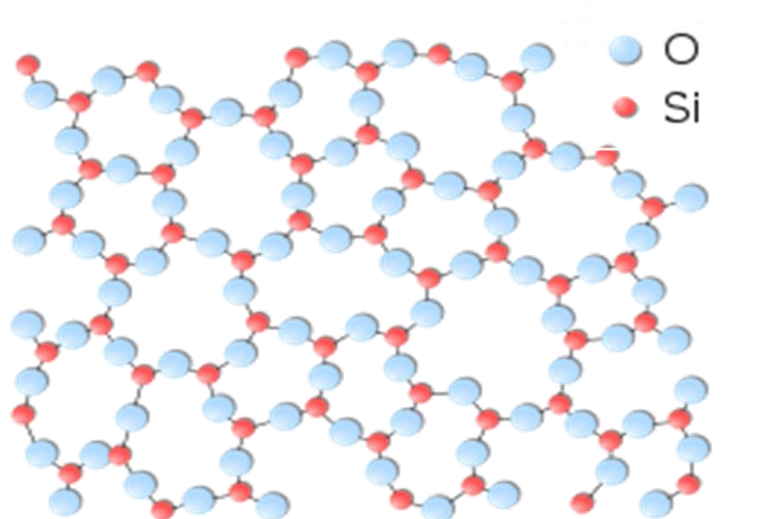
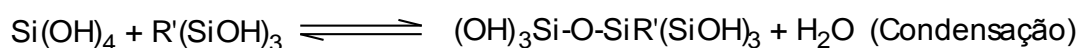
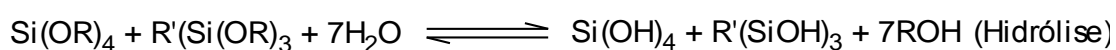


Figura 3.2 – Representação molecular da sílica gel amorfa.

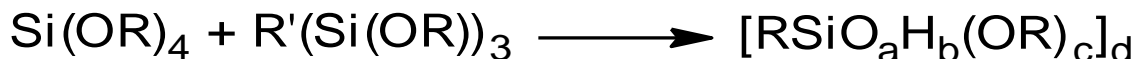
Na preparação da sílica amorfa há vários métodos e parâmetros específicos que são controlados independentemente como área superficial, volume do poro, tamanho do poro e tamanho das partículas. Estes parâmetros regem o comportamento físico-químico da sílica. Portanto, qualquer alteração nos métodos de preparação afetará no comportamento físico-químico da sílica.

3.2 - Preparação da sílica pelo método sol-gel

Uma rota de síntese da sílica gel é através do método sol-gel. O método sol-gel envolve reações de hidrólise e condensação dos alcóxidos metálicos $M(OR)_Z$, (onde $R = CH_3, C_2H_5$ ou C_3H_7) em meio ácido ou básico, que resultam na formação de uma rede de óxido, como pode ser observado na reação de síntese no Esquema 2 (PAGLIARO, 2009).



A reação global (não balanceada) pode ser escrito como:



Esquema 3.1 - Reação de formação da sílica gel pelo processo sol-gel.

A ciência sol-gel ainda é nova, já que os primeiros estudos básicos sobre essa ciência foram publicados em menos de trinta anos atrás. A comunidade sol-gel envolve, além das ciências de matérias de vidro e cerâmica, outros trabalhos científicos no campo da química molecular, polímeros e até biológicos. Suas publicações envolvem mais de 6000 artigos. Publicações recentes mostram a síntese de filme nanoporoso de sílica gel pelo método sol-gel, usando como catalisador ácido fluorídrico. Esses filmes de sílica porosa costumam ter boa resistência mecânica, estabilidade térmica e compatibilidade com a tecnologia microeletrônica (HE, 2006).

3.3 - Sílica mesoporosa

Na década de 90 surgiu a pesquisa por sólidos mesoporosos e compósitos (KE, 2005). Dentre esses sólidos mesoporosos se destaca a sílica mesoporosa, argilas pilarizadas, silicatos e algumas formas de alumina. A sílica mesoporosa foi descoberta concomitantemente por Beck e colaboradores, e também por Kresge em 1992, esta sílica foi denominada de M41S, que abrange uma fase hexagonal bidimensional (MCM-41), uma fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50) (LEGRAND, 1998; SCHICK, 2006). Elas podem ser preparadas a partir de diferentes fontes de sílica (silicatos, aluminosilicatos, etc) e por diferentes maneiras (CORMA, 1997; LEBEAU, 2002).

A síntese é realizada pela mistura de um composto de silício e um surfactante (tensoativo) em um determinado pH, como mostrado na Figura 3.3. Os surfactantes apresentam uma parte lipofílica e uma hidrofílica, e são classificados em quatro tipos: catiônicos, aniônicos, neutros e não iônicos. O surfactante forma um aglomerado de micelas que irá direcionar a maneira com que o precursor inorgânico irá organizar a mesoestrutura (ASWAL, 2001). O gel resultante é então aquecido

para eliminar a água, e finalmente calcinado em atmosfera de nitrogênio, para eliminar o surfactante. O material final obtido apresenta características fortemente dependentes do tamanho e da concentração do surfactante utilizado. Esses sólidos apresentam em geral, tamanhos de poros entre 1,5 à 10 nm, e área superficial de 700 a 1000 m² g⁻¹.

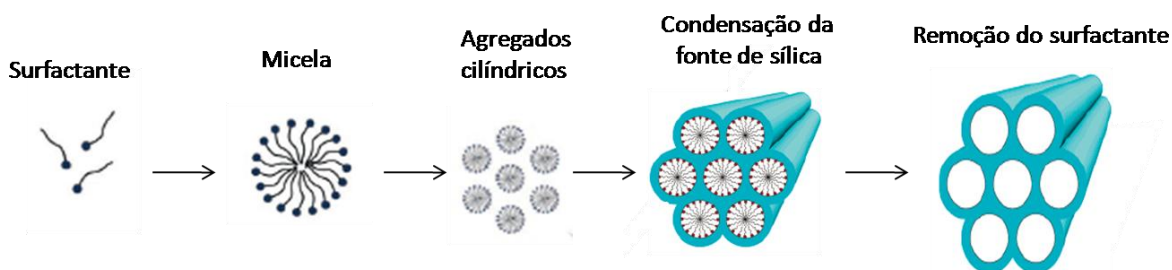


Figura 3.3 – Esquema de síntese da sílica mesoporosa.

3.4 - Superfície da sílica gel

As unidades tetraédricas de SiO₄ da sílica gel estão distribuídas por ligações de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) no seu interior, e na superfície encontra-se, além dos grupos siloxanos, os grupos silanóis (Si-OH). Esses grupos silanóis por sua vez, são responsáveis pela reatividade da sílica gel, e exercem importante função nos processos de adsorção (AIROLDI, 2000a; PRADO, 2005).

A quantidade de grupos silanóis na superfície da sílica gel é considerada uma constante físico-química, pois independe do tipo ou das características da sílica, e seu valor é de aproximadamente 5,0 OH/nm² (ZHURAVLEV, 1964; 2000). A distribuição não uniforme dos grupos silanóis na superfície da sílica produz uma irregularidade na densidade eletrônica, acarretando um comportamento ácido (ácido de Brønsted) na superfície da sílica (CLARK, 2000; ILER, 1979), que por sua vez, respondem pelo comportamento químico da sílica. Os grupos silanóis são classificados como isolados ou livres, geminais e vicinais, como pode ser visto na Figura 3.4.

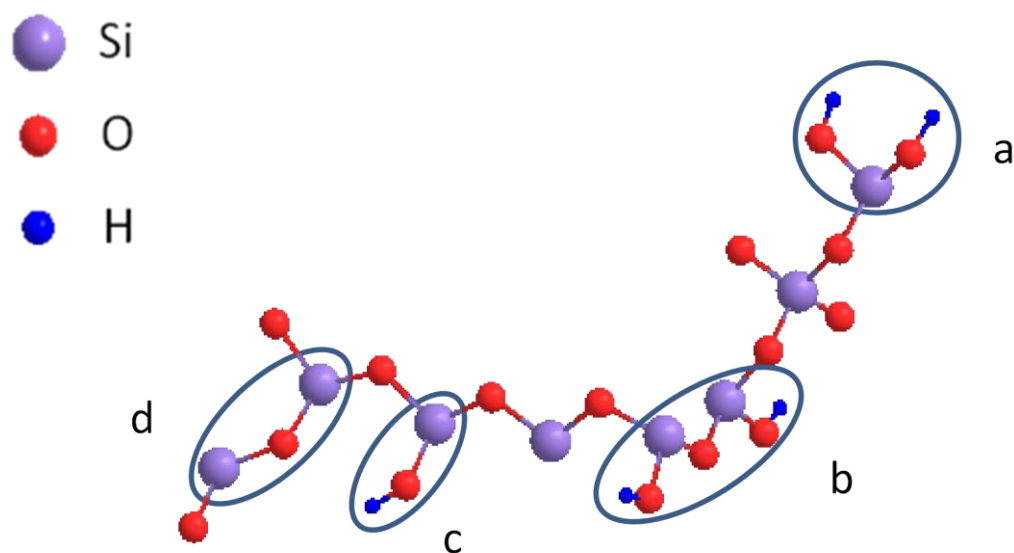


Figura 3.4 – Representação da superfície da sílica gel destacando os grupos silanóis geminais (a), silanóis vicinais (b), silanóis isolados (c) e siloxanos (d).

No processo de ativação da sílica alguns cuidados devem ser tomados, pois em temperaturas acima de 200°C os grupos silanóis se condensam, formando grupos siloxanos e água. Desta forma, a sílica se torna pouco reativa e, dependendo da temperatura a que for submetida, pode dificultar o processo de rehidroxilação. Por exemplo, uma sílica com área superficial de 340 m² g⁻¹, calcinada a temperatura de 900°C levaria 5 anos de contato com água, a temperatura ambiente, para obter uma rehidroxilação completa (SCHICK, 2006).

3.5 - Modificações químicas na superfície da sílica

Um dos grandes desafios para os pesquisadores foi a possibilidade de modificar a superfície de polímeros inorgânicos poucos reativos, por exemplo, a funcionalização da superfície da sílica gel. Esta modificação ocorre por reações simples ou complexas com polímeros orgânicos, melhorando assim as propriedades físicas e químicas dos novos sólidos resultantes. Por isso, essas sílicas modificadas são amplamente utilizadas em diversas aplicações tecnológicas, substituindo em alguns casos os seus precursores. Os primeiros híbridos inorgânico-orgânicos sintetizados tiveram apenas aplicações catalíticas (ARAKAKI, 1999; FARIAS, 2009).

Dentre os processos de modificação, a imobilização de agentes sililantes na superfície da sílica são bastante utilizados (LANÇAS, 2009). Esta reação combina mais de uma forma de ligação, que pode ser de caráter covalente, policondensação, adsorção e revestimento do suporte. O método mais comum de modificação está baseado na reação dos grupos silanóis com agentes sililantes, genericamente representados por $Y_3Si-R-X$, em que “R” é normalmente formado por três grupos metilenos, ligados ao átomo de silício. O “Y” pode ser um haleto ou mesmo um grupo amina (NH_2), porém o mais comum é encontrado como um grupo alcóxido (RO). Enquanto “X” representa uma função orgânica do tipo Cl, SH, NH_2 , NCO, $NH(CH_2)_2NH_2$, etc (ARAKAKI, 1999). Contudo, essa modificação só ocorrerá se “Y” apresentar pelo menos um centro básico de Lewis, geralmente um grupo metóxi ou etóxi, e esteja disponível para a reação. No entanto, como o grupo alcóxido do agente sililante é extremamente sensível à hidrólise, a imobilização do agente sililante deve ser realizada em meio não aquoso, geralmente utilizando-se em geral, como solvente, tolueno, xileno ou N,N-dimetilformamida. A eficiência da reação depende da disponibilidade dos grupos silanóis em formar ligações covalentes com o silano, que podem ser ancorados à superfície da sílica de forma, monodentada, bidentada ou tridentada, como mostra a Figura 3.5 (FADEEV, 1997; FARIAS, 2009). Porém, as formas mais comuns de ligação são do tipo mono e bidentadas (ARAKAKI, 1999).

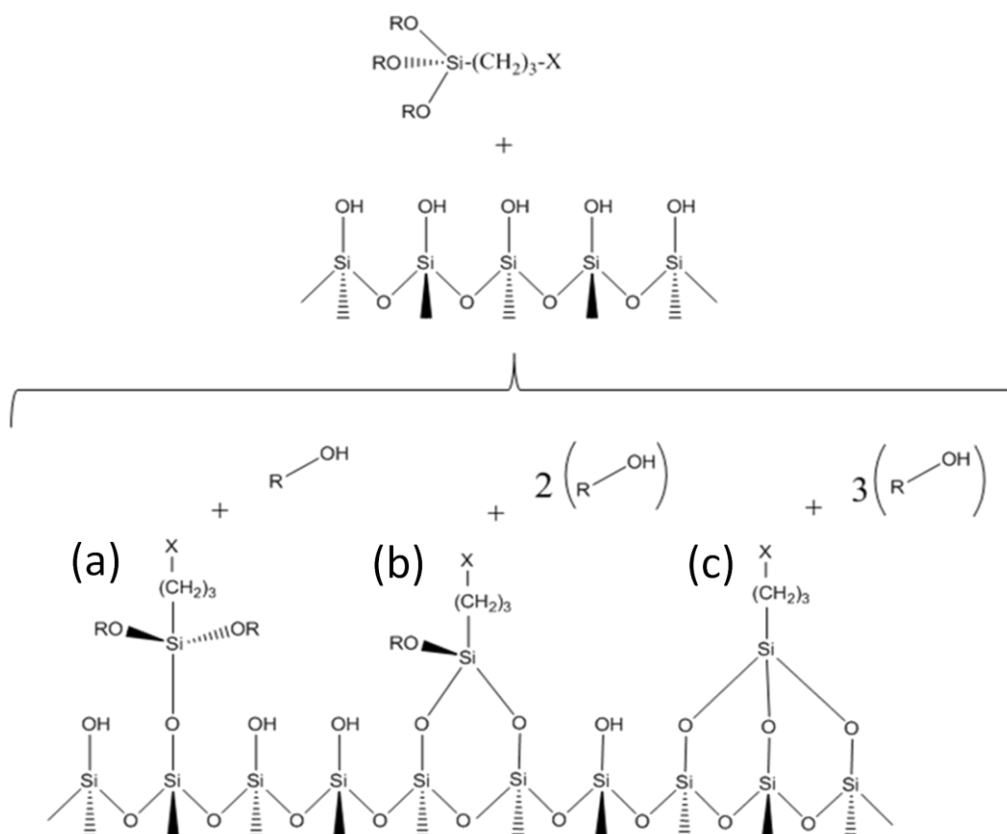


Figura 3.5 - Esquema representativo de ancoramento dos organossilanos na superfície da sílica, nas diferentes formas: (a) monodentado; (b) bidentado e (c) tridentado.

A imobilização de um agente sililante na superfície da sílica pode ser realizada por duas rotas, Figura 3.6. Pela rota heterogênea, rota A, o composto organossilano é ancorado na superfície, por conseguinte, esta sílica modificada é funcionalizada pela imobilização de um ligante. Enquanto que na rota homogênea, rota B, ocorre o procedimento inverso, isto é, inicialmente substitui-se o nucleofílo pelo ligante desejado, para em seguida ocorrer o ancoramento do silano modificado na superfície da sílica gel pura. A rota A é mais utilizada devido às facilidades operacionais, apesar de a rota B ser menos complexa quanto à caracterização, proporcionando inclusive, uma maior de agentes sililantes numa determinada área do suporte (ARAKAKI, 2000; AIROLDI, 2000b).

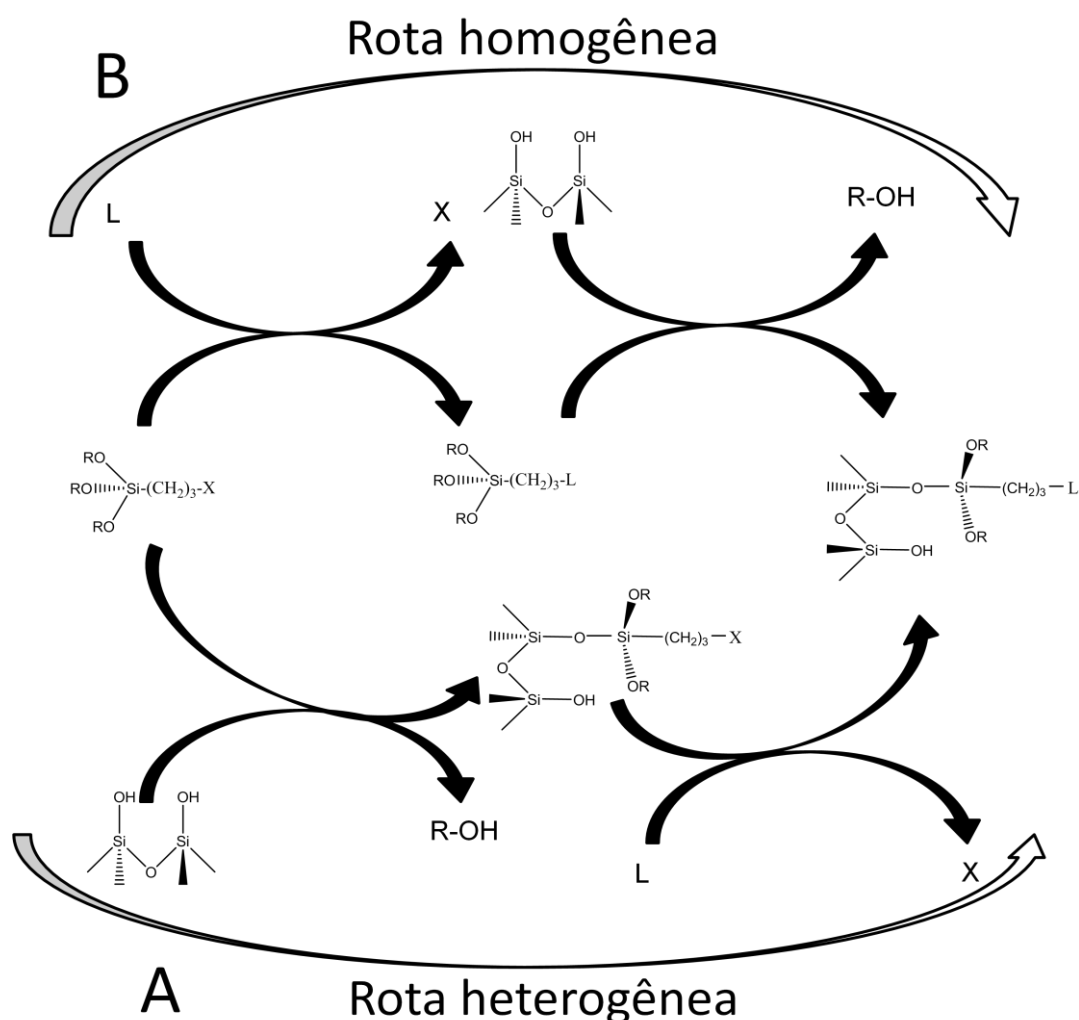


Figura 3.6 – Rota de imobilização de um agente sililante sobre a superfície da sílica, pela rota heterogênea, rota A, e rota homogênea, rota B.

3.6 - Aplicações dos híbridos

A modificação química da superfície da sílica possibilita aplicações em laboratório e também em escala industrial. Dentre as aplicações das novas superfícies de sílica contendo moléculas orgânicas ancoradas pode-se destacar a utilização como fase estacionária em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (AIROLDI, 2004; COLLINS, 2008; GRIMES, 2009) e gasosa (ADAIME, 1997; RYKOWSKA, 2009), catalise heterogênea (GULIANTS, 2009; KUNG, 2004; FRANSSSEN, 2009) sensores (ABDELMALEK, 1999; CHOMAT, 2005; MACCRAITH, 2009), cerâmica (GHOSH, 1997; KE, 2005) imobilização de enzimas para bioquímica (BRINDELL, 2009; DAVIS, 2003) na adsorção de cátions em solução

aquosa, adsorção de pesticidas e estudos calorimétricos (ARAKAKI, 2002a; 2002b; 2006; 2009a; FARIAS, 2009).

3.6.1- Sílicas modificadas como adsorventes para cátions metálicos

A superfície da sílica gel pode ser funcionalizada por várias espécies químicas. Estas sílicas modificadas têm sido amplamente utilizadas como adsorventes para cátions metálicos em solução, complexos e biomoléculas. Os primeiros estudos de adsorção com cátions metálicos mostraram a sílica gel funcionalizada com moléculas de aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS), mercaptopropiltrimetoxissilano e cloropropiltrimetoxissilano. A presença de centros básicos de Lewis das moléculas ancoradas concede à sílica a capacidade de adsorver íons metálicos. Dessa forma, espera-se que quanto maior o número de moléculas, contendo centros básicos, ancoradas na sílica, maior a sua capacidade de adsorção. Até hoje vários tipos de ligantes contendo centros básicos de oxigênio, nitrogênio, enxofre e fósforo já foram explorados.

Os primeiros estudos mostraram que a sílica modificada com moléculas de mercaptopropil pode adsorver cátions de Ag^+ , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} e Fe^{3+} . Apresentando seletividade para o Hg^{2+} , com adsorção máxima de $0,59 \text{ mmol g}^{-1}$, a seletividade da matriz depende não só da molécula ancorada, mas também do solvente utilizado (AIROLDI, 2000b; ARAKAKI, 1999).

Alguns estudos foram realizados com a sílica aminopropil modificada com ácido tioglicólico, Sil-NTGA, em que, a sílica foi funcionalizada com o agente sililante precursor AMPTS, seguido da imobilização com o ácido tioglicólico. As propriedades adsorptivas dessa sílica modificada foram mensuradas pelos ensaios com cátions de cobre em solução aquosa contendo 40% de etanol, em diferentes temperaturas. A capacidade de adsorção máxima de cátions de cobre foi de 1,30; 1,70; 0,62 e 0,25 mmol g^{-1} em 286; 293; 301 e 308 K. Essa superfície também foi aplicada na extração de cátions trivalente de ferro, cromo e molibidênio, em solução etanólica a temperatura ambiente. As isotermas de adsorção, de forma análoga às demais superfícies citadas, foram ajustadas à equação modificada de Langmuir. A

seqüência de adsorção máxima foi de 1,40; 1,08 e 0,76 mmol g⁻¹ para Cr³⁺, Mo³⁺ e Fe³⁺, respectivamente (FONSECA, 2004a; 2004b).

Estes trabalhos são apenas uma pequena parte das pesquisas envolvendo sílica modificada aplicadas em ensaios adsortivos de cátions metálicos. Várias outras pesquisas podem ser citadas, de acordo com as referências (AIROLDI, 1994; 2005; ARAKAKI, 2002b; 2009b). No entanto, há ainda muito que ser desenvolvido, tanto na otimização da síntese de sílicas modificadas quanto na imobilização de moléculas, pois é enorme a variedade de moléculas que apresentam centros básicos e não foram imobilizadas. Inclusive nos próprios ensaios adsortivos pode-se comparar os diversos modelos de isotermas existentes.

4.0 - METODOLOGIA

4.1 – Reagentes e solventes

O agente sililante 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) produzido pela ALDRICH e o ácido tioglicólico (TGA) pela FLUKA, foram utilizados sem prévia purificação. O solvente tolueno (MERCK) também foi utilizado sem tratamento prévio nas reações de modificação da sílica gel.

A sílica gel (ALDRICH) utilizada apresenta tamanho da partícula 70 – 230 mesh, área superficial específica, S_{BET} , de aproximadamente $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio de 60 \AA e volume de poro de $0,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ela foi submetida a tratamento para limpeza, no qual 200,0 g da sílica foram agitados mecanicamente, na presença da mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ($2,0 \text{ mol L}^{-1}$), na proporção de 9/1. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 horas, repetindo-se o procedimento. O material decantado foi lavado com água deionizada até que o filtrado apresentasse pH neutro. Em seguida, a sílica tratada foi ativada por aquecimento a $423 \pm 1 \text{ K}$ por 12 h sob vácuo, para eliminação da água fisicamente adsorvida (ILER, 1979; VANSANT, 1995).

4.2 - Síntese do novo agente sililante

Nesta reação, $12,0 \text{ cm}^3$ (68.74 mmol) de 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) foram postos para reagir com $5,0 \text{ cm}^3$ (68.66 mmol) de ácido tioglicólico (TGA) sem a presença de solvente e aquecidos a $333 \pm 1 \text{ K}$ por 24 h, formando um gel de coloração amarelo claro. O produto dessa reação recebeu a denominação de AMPTGA, conforme A Figura 4.1.

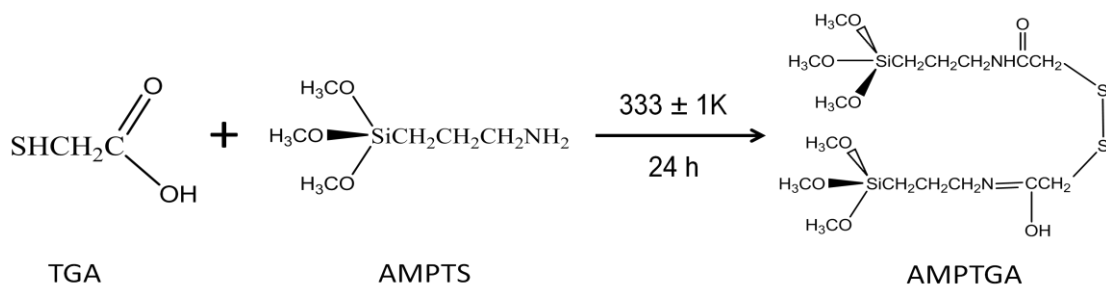


Figura 4.1 - Reação do ácido tioglicólico com o agente sililante AMPTS.

4.3 - Imobilização do agente sililante na sílica gel

A imobilização do novo agente sililante na superfície da sílica gel não seguiu os métodos da literatura. Em um balão de vidro 500 cm³, adicionou-se 10,0 g de sílica gel ativada e 3,0 g de AMPTGA, que foram agitados mecanicamente utilizando água como solvente. O meio reacional foi deixado à temperatura ambiente por 12 horas. O produto obtido foi filtrado, lavado com água deionizada, e seco em linha de vácuo à temperatura de $413 \pm 1\text{K}$ por 8 horas. O sólido seco foi denominado de Sil-AMPTGA.

4.4 - Caracterizações dos sólidos

4.4.1 - Análise elementar

As análises de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre foram medidas utilizando-se um analisador elementar Perkin Elmer 2400 Série II.

4.4.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem-Hartmann & Braun, Série MB, com transformada de Fourier, empregando-se pastilha de KBr na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e número de acumulações 30.

4.4.3 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C e ²⁹Si

Os espectros de RMN para ¹³C e ²⁹Si foram obtidos através do espectrômetro AC300/P Bruker a 121 MHz pela técnica de polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (CP/MAS) com tempo de aquisição de 45 ms, sequência de pulso com tempo de contato de 100 μs, intervalo de pulso de 10 s e 128 acumulações.

4.4.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas dos sólidos sintetizados foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 1090 B no intervalo de temperatura de 300 a 1200 K. Nas medidas 50,0 mg da amostra foram submetidas a uma razão de aquecimento programada em $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

4.4.5 - Determinação da área superficial

As áreas superficiais específicas (S_{BET}) da sílica gel e sílicas modificadas foram determinadas através do modelo desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, mais conhecido como modelo de BET (BRUNAUER, 1938). Utilizou-se o aparelho Flowsorb II 2300 Micromeritics, do Instituto de Química da UNICAMP.

5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Caracterização do novo agente sililante AMPTGA

5.1.1 – Análise elementar

O AMPTGA foi preparado a partir do agente sililante precursor 3-aminopropiltrimetoxissilano (AMPTS) com ácido tioglicólico (TGA). Verificou-se que esta substância é um sólido de cor amarelo claro e tem área superficial de $0,43 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. A Tabela 5.1 mostra as percentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre experimental para o agente sililante sintetizado AMPTGA em comparação com os valores teóricos para os seus precursores TGA e AMPTS. A análise elementar sugere que a reação ocorreu de fato, tendo em vista que o novo agente sililante, AMPTGA, apresenta valores percentuais de nitrogênio e enxofre. O aparecimento destes percentuais comprova que um novo composto contendo estes centros básicos foi formado, pois pelos valores teóricos, a molécula de AMPTS não contém enxofre e assim como o TGA não contém nitrogênio. Por conseguinte, o novo composto sintetizado, AMPTGA, apresentou ambos os elementos.

Tabela 5.1 – Percentuais de C, H, N e S teóricos para o TGA e AMPTS, e experimental para o agente sililante sintetizado, AMPTGA.

Superfície	% C	% H	% N	%S
AMPTGA	24,83	5,25	7,27	15,09
TGA (teo)	26,09	4,35	-	34,78
AMPTS (teo)	40,22	9,50	7,82	-

5.1.2 - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos compostos AMPTS, AMPTGA e TGA são mostrados na Figura 5.1.

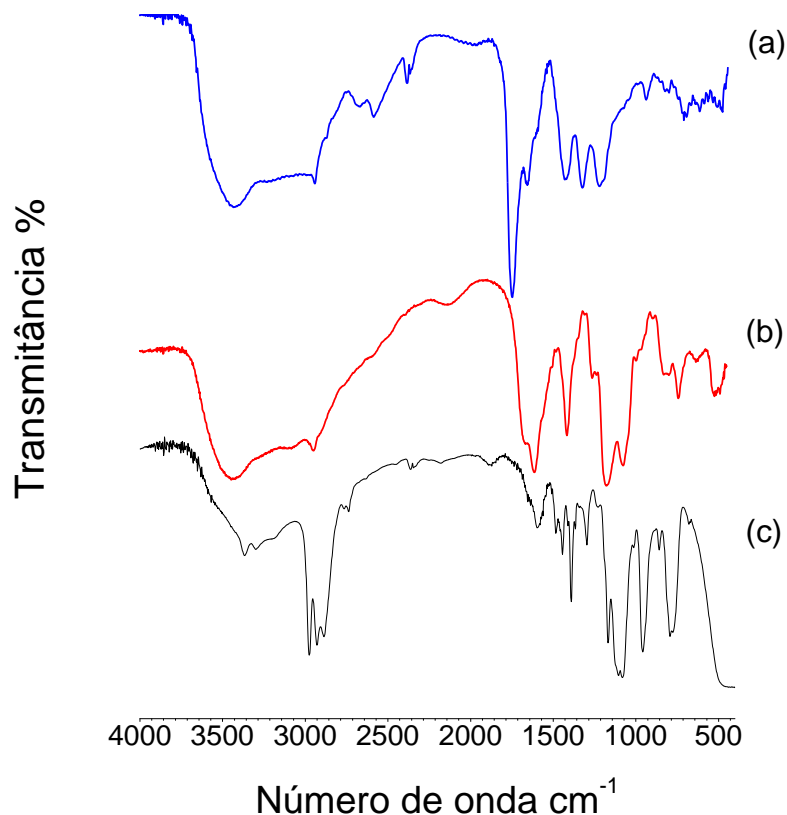


Figura 5.1 – Espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre (a), da molécula AMPTGA (b) e AMPTS livre (c).

No espectro de infravermelho do ácido tioglicólico livre, Figura 5.1(a), aparece uma banda larga e forte na região de 3420 cm⁻¹, que está relacionada ao modo vibracional de estiramento O-H. A banda registrada na região de 2935 cm⁻¹ é atribuída à deformação axial C-H, a banda em torno de 2555 cm⁻¹ corresponde ao estiramento típico de -SH e uma forte banda na região de 1718 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento C=O. No espectro observa-se também uma banda fraca de deformação no plano do grupo C-S-H na região de 898 cm⁻¹ (BASSLER, 2001; COLTHUP, 1991; LAMPMAN, 2001).

A Figura 5.1(c) mostra o espectro do agente sililante, AMPTS. As principais bandas que caracterizam este composto são as bandas em 3363 e 3286 cm^{-1} , típicas de amins primárias. Estas bandas correspondem aos modos de deformação axial assimétrica e simétrica de N-H, respectivamente, aparecendo ainda um “ombro” em torno de 3155 cm^{-1} , proveniente da banda de deformação angular do grupamento N-H intensificada por ressonância de Fermi, pelo fato da substância ser uma amina líquida (BASSLER, 2001). Podem-se destacar também as bandas relacionadas à cadeia carbônica do AMPTS, relativas a vibrações de deformação axial C-H em 2974 cm^{-1} e à deformação axial assimétrica e simétrica de grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) em 2929 e 2884 cm^{-1} . Após a síntese do AMPTGA, algumas bandas desaparecem, como por exemplo, a banda correspondente ao grupo $-\text{SH}$, presente na molécula do TGA livre e a banda de deformação axial N-H referente ao AMPTS. Por isso, sugere-se que o grupo tiol interagiu entre si formando ligação do tipo $-\text{S}-\text{S}-$ (dissulfeto), de acordo com a Figura 5.2, devido ao aparecimento de uma vibração de deformação axial muito fraca em 476 cm^{-1} . Este fato está em concordância com a análise elementar.

O espectro do AMPTGA, Figura 5.1 (b), além da banda de dissulfetos, registrou ainda a banda de deformação axial $\text{C}=\text{N}$ que aparece na região 1553 cm^{-1} , uma banda larga e forte na região de 3435 cm^{-1} que corresponde à deformação axial característica de O-H da superfície AMPTGA e da água fisicamente adsorvida, e também a banda de deformação axial de C-H que aparece em torno de 2930 cm^{-1} (BASSLER, 2001; LAMPMAN, 2001).

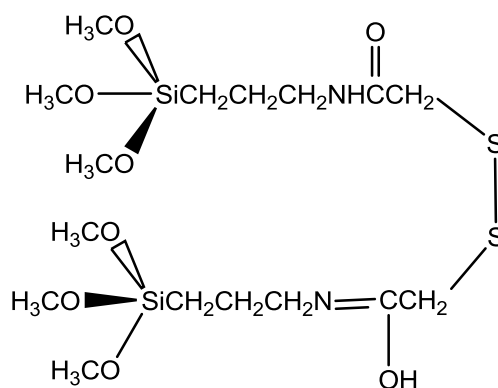


Figura 5.2 - Proposta estrutural do AMPTGA

A Tabela 5.2 traz um resumo das principais bandas observadas nos espectros dos compostos AMPTS, AMPTGA e TGA.

Tabela 5.2 - Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho das moléculas de AMPTS, AMPTGA e TGA.

Molécula	Frequência cm^{-1}	Deformação
AMPTS	3363 e 3286	$\nu_{\text{ass, s}} \text{N-H}$
	2974	$\nu \text{C-H}$
	2929 e 2884	$\nu_{\text{ass, s}} \text{-CH}_2\text{-}$
TGA	3420	$\nu \text{O-H}$
	2935	$\nu \text{C-H}$
	2555	$\nu \text{S-H}$
	1718	$\nu_{\text{s}} \text{C=O}$
	898	$\nu \text{C-S-H}$
AMPTGA	3435	$\nu \text{O-H}$
	2930	$\nu \text{C-H}$
	1553	$\nu_{\text{s}} \text{C=O}$
	476	$\nu \text{-S-S-}$

ν : deformação axial no plano, ass: assimétrica e s: simétrica.

5.1.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

O espectro de RMN de ^{13}C do sólido sintetizado, AMPTGA apresenta vários deslocamentos químicos, como pode ser visto na Figura 5.3. Os principais deslocamentos químicos aparecem em 8, 21, 39, 43, e 168 ppm correspondem aos carbonos 1, 2, 5, 3, e 4, respectivamente. Um pico fraco é visto em 51 ppm correspondente aos grupos metóxi remanescentes, carbono 6. Outros dois picos largos aparecem na região entre 52 e 95 ppm, devido a uma disposição diferente da cadeia orgânica na superfície, enquanto que o deslocamento químico registrado em

torno de 179 ppm, atribuído ao carbono 4*, está relacionado a um arranjo diferente da cadeia orgânica $-N=C$ (AIROLDI, 1994).

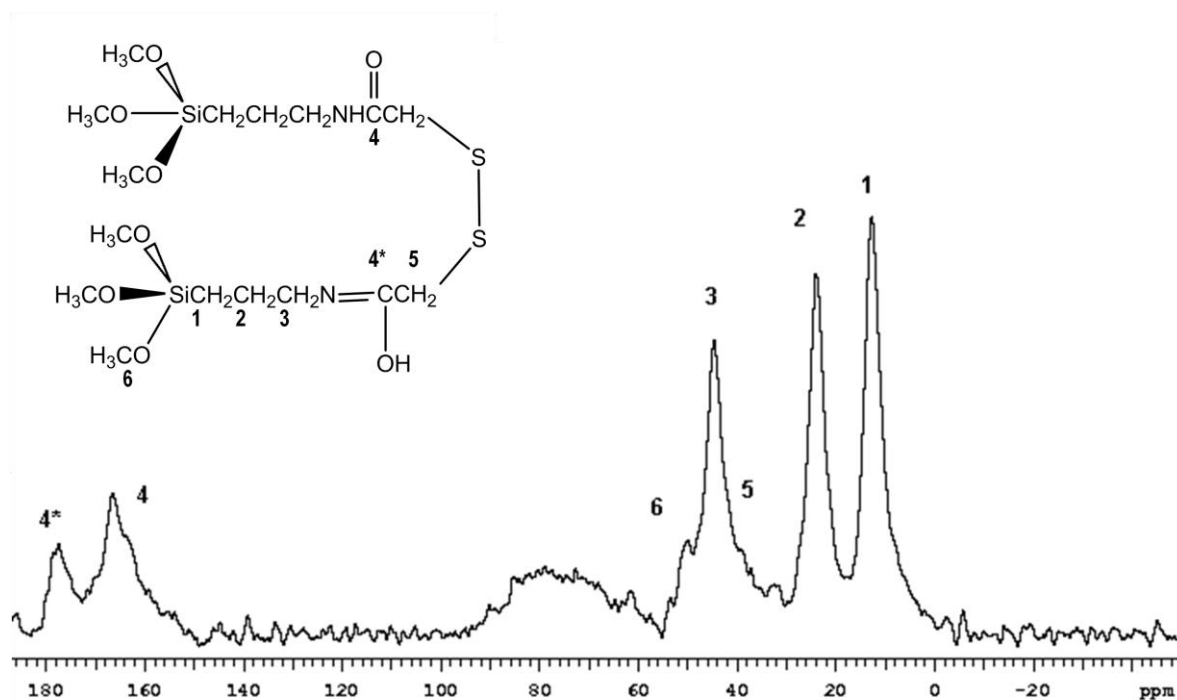


Figura 5.3 - Espectro ^{13}C de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.

A Figura 5.4 corresponde ao espectro de RMN de ^{29}Si da superfície AMPTGA. Em especial, destacam-se dois silícios quimicamente diferentes que são registrados no espectro de ^{29}Si , um com deslocamentos químicos em -58 ppm, o qual está relacionado à ligação entre o silício e a cadeia orgânica de forma bidentada e outro sinal em -67 ppm também referente à ligação entre o silício e a cadeia orgânica, porém de forma tridentada. Estes dados definem que o AMPTGA não apresenta estrutura de uma sílica gel, pois não foram registrados os deslocamentos químicos característicos dos grupos siloxanos e dos grupos silanóis, típicos da sílica gel, em aproximadamente -100,0 ppm e -110,0 ppm, respectivamente. Desta forma é reforçada ainda mais a proposta de estrutura para o novo agente sililante sintetizado, AMPTGA.

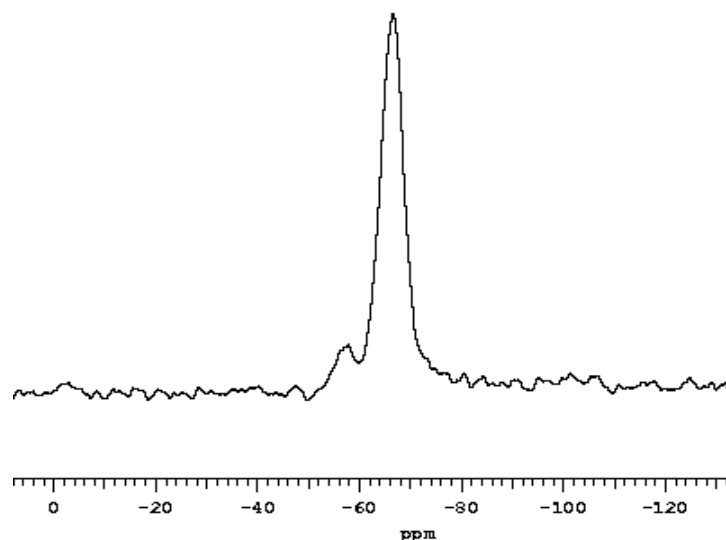


Figura 5.4 - Espectro ^{29}Si de RMN-CPMAS do composto AMPTGA.

5.1.4 – Análise Termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica do AMPTGA e sua derivada são exibidas na Figura 5.5. Inicialmente há uma perda de massa de 6,42% na faixa de temperatura de 336 à 433 K, atribuída à liberação de água fisicamente adsorvida na superfície. Na faixa de temperatura de 454-546 K, ocorreu mais uma perda de 12,62% referente à decomposição da molécula referente ao TGA. O próximo intervalo de perda de massa foi entre 668 e 781 K, cujo valor foi 11,48%, relativo à decomposição de parte da cadeia orgânica. No último estágio, a perda de massa foi de 28,60% na faixa de 793-903 K, relacionada à remoção de grupos orgânicos restantes. Esses resultados estão resumidos na Tabela 5.3.

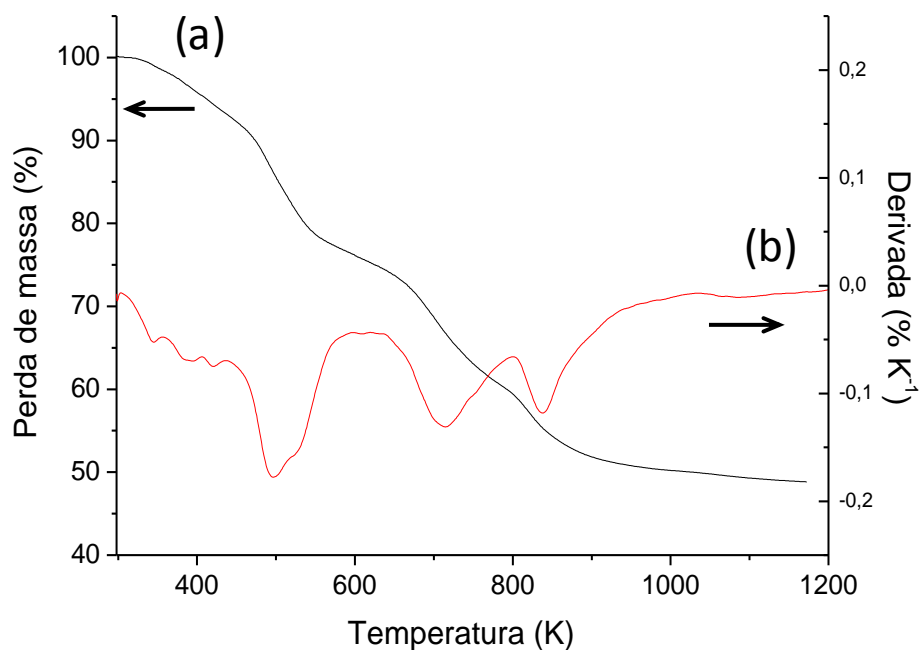


Figura 5.5 - Gráfico termogravimétrico do sólido AMPTGA (a) e sua derivada (b).

Tabela 5.3 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) da superfície AMPTGA nos intervalos de temperatura (ΔT).

Superfície	ΔT (K)	Δm (%)
AMPTGA	336-433	6,42
	454-546	12,62
	668 - 781	11,48
	793-903	28,60

5.2 – Imobilização e caracterização do AMPTGA na sílica ativada

5.2.1 - Análise elementar

O novo agente sililante AMPTGA foi imobilizado na superfície da sílica gel ativada. Os valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre e a razão molar C/N da sílica modificada encontram-se na Tabela 5.4. Pela razão molar sugere-se que parte do agente sililante imobilizado foi lixiviado durante a síntese e/ou lavagem, pois

era esperado que esta razão fosse maior. Destaca-se também uma diminuição considerável na quantidade de enxofre da superfície Sil-AMPTGA em comparação com a superfície AMPTGA. Esta diminuição pode ter ocorrido justamente pela lixiviação de parte da cadeia carbônica do agente sililante precursor, AMPTGA, relacionada à molécula do TGA. Então este enxofre provavelmente está situado nos poros da sílica gel, uma vez que a área superficial é diminuída consideravelmente. Na análise elementar observa-se também que há percentuais de carbono e nitrogênio, estes percentuais confirmam a funcionalização da sílica pura.

Tabela 5.4 – Análise elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) e relação molar C/N para a superfície Sil-AMPTGA.

Superfície	C		H		N		S		C/N
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	
Sil-AMPTGA	2,89	2,40	0,98	9,8	1,06	0,76	0,755	0,24	3,00

5.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho da superfície Sil-AMPTGA comparada com o espectro da sílica gel ativada estão apresentadas na Figura 5.6. O espectro da sílica gel, Figura 5.6 a, mostra uma banda larga em torno de 3460 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento das hidroxilas tanto dos grupos silanóis quanto das moléculas de água fisissorvidas encontrados na superfície da sílica e, em 1637 cm⁻¹ aparece uma banda de deformação angular também relacionada à hidroxila. A banda larga na região de 1105 cm⁻¹ e outra em 802 cm⁻¹ são características da deformação axial e da deformação angular, respectivamente, de grupos siloxanos (Si-O-Si), responsáveis pela estrutura interna da sílica gel. A banda em 965 cm⁻¹ corresponde a deformação dos grupos silanóis isolados. Esta por sua vez, é bastante sensível à imobilização; quando ocorre, há uma diminuição de intensidade, confirmando que moléculas foram imobilizadas na superfície da sílica (ILER, 1979; VANSANT, 1995). Após a imobilização do AMPTGA na superfície sílica gel nota-se o aparecimento de uma banda pouco definida em 2935 cm⁻¹ referente à deformação axial CH. Por conseguinte, no espectro da Sil-AMPTGA é

registrada uma diminuição de intensidade das bandas de deformação axial, em 3462 cm^{-1} , e de deformação angular, em 1632 cm^{-1} , referente às hidroxilas dos grupos silanóis. Observa-se também a permanência inalterada das bandas correspondentes a deformação axial em 1090 cm^{-1} e a deformação angular dos grupos siloxanos em 804 cm^{-1} . O desaparecimento da banda, atribuída à deformação axial dos grupos silanóis livres na região de 965 cm^{-1} , é mais um fator que confirma, de fato, a funcionalização da sílica gel. Porém não são vistas bandas de deformação axial -SH , observada no espectro do TGA, ou de dissulfeto (-S-S-), registrada no espectro do AMPTGA. Este outro fator reforça a proposta da possível lixiviação de parte da cadeia carbônica do agente sililante precursor, AMPTGA, relacionada à molécula do TGA durante a síntese e/ou lavagem.

Na Tabela 5.5 estão organizadas sistematicamente as principais bandas caracterizadas no espectro da sílica gel ativada e Sil-AMPTGA.

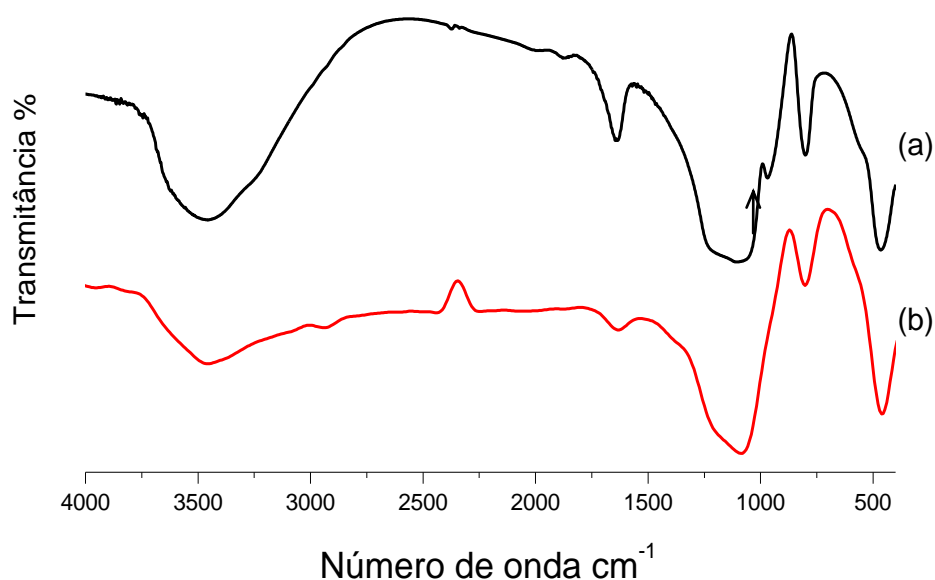


Figura 5.6 - Espectro de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura (a) e da Sil-AMPTGA (b).

Tabela 5.5 - Resumo das principais bandas de absorção na região do infravermelho da sílica gel pura e do sólido Sil-AMPTGA.

Molécula	Frequência cm^{-1}	Deformação
Sílica gel pura	3460	ν O-H
	1637	δ_s O-H
	1105	ν_s (-Si-O-Si-)
	965	ν Si-OH
	802	δ (-Si-O-Si-)
Sil-AMPTGA	3462	ν O-H
	2935	ν C-H
	1632	δ_s O-H
	1090	ν_s (-Si-O-Si-)
	804	δ (-Si-O-Si-)

ν : deformação axial no plano, δ : deformação angular no plano e s: simétrica.

5.2.3 - Área Superficial

A área superficial do sólido Sil-AMPTGA foi de $193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, cujo valor é inferior ao da sílica gel ativada, que é de $484 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Esta redução na área superficial pode ser explicada pela funcionalização da sílica. Na funcionalização há substituição dos grupos silanóis da superfície da sílica gel por moléculas do agente sililante, neste caso, por moléculas do AMPTGA. Além da imobilização do AMPTGA, provavelmente há moléculas de enxofre ocupando os poros da sílica, pois a ocupação dos poros da sílica provoca um impedimento ao acesso das moléculas de nitrogênio durante as medidas de área superficial. O percentual de enxofre da Sil-AMPTGA é de 0,755%. Este valor é pequeno se comparado com a percentagem de enxofre do AMPTGA, que foi de 15,09%. Dessa forma reforça-se a proposta de que parte do agente sililante foi lixiviado durante a síntese e lavagem, e também que o enxofre mensurado pela análise elementar pode estar nos poros, pois pela análise elementar, nota-se que os percentuais de carbono e nitrogênio são pequenos para resultar numa diminuição muito grande de área.

5.2.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si

O espectro de RMN de ^{13}C CP/MAS da Sil-AMPTGA registrou apenas quatro descolamentos químicos, conforme mostrado na Figura 5.7. Um pequeno “ombro” na região de 49 ppm foi atribuído ao grupo metóxi, carbono 4. Os deslocamentos químicos em 8,6 ppm; 21,2 ppm e 41,7 ppm referem-se aos carbonos 1, 2 e 3, respectivamente. Os deslocamentos químicos que não foram registrados são tão importantes quanto os que foram. Neste espectro, não foi registrado o deslocamento químico característico do grupo carbonila, $-\text{C}=\text{O}$, relacionado ao TGA, que foi observado para o agente sililante precursor AMPTGA. Este pico deveria aparecer na região de 160 a 185 ppm, conforme dados da literatura (BASSLER, 2001; COLTHUP, 1991; LAMPMAN, 2001). Assim o não aparecimento deste sinal é mais um subsídio para confirmar que durante o processo de imobilização do novo agente sililante, AMPTGA, na superfície da sílica, ocorre a lixiviação de parte da molécula do AMPTGA atribuída ao TGA. Com isso é registrado pelo espectro de RMN ^{13}C apenas quatro carbonos quimicamente diferentes. Dessa forma propõe-se uma estrutura diferente da esperada para Sil-AMPTGA, tendo em vista que parte do agente sililante foi lixiviado durante a síntese e/ou lavagem. Ocorrendo a imobilização apenas da molécula relacionada ao AMPTS, sem o grupo tiol do TGA, conforme a Figura 5.7. Então comparando as caracterizações apresentadas da Sil-AMPTGA com as caracterizações da sílica aminopropil (Sil-NH_2), mostradas mais adiante, pode-se afirmar que esta é uma possível rota de imobilizar agente sililante, neste caso o AMPTS, na superfície da sílica.

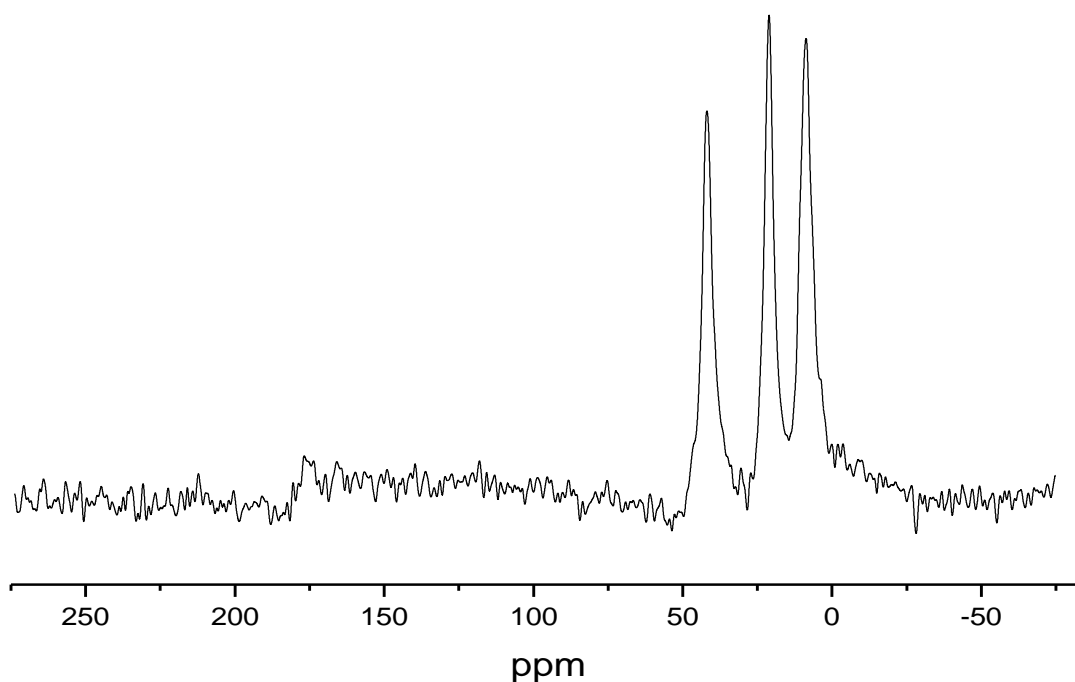


Figura 5.7 – Espectro de RMN de ^{13}C da Sil-AMPTGA.

Na Figura 5.8 é ilustrado o espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel pura, em que foram registrados três deslocamentos químicos característicos. Um pico em $-93,2$ ppm atribuído aos grupos silanóis geminais. Nos grupos silanóis geminais, um átomo de silício está ligado a duas hidroxilas ($-\text{OH}$) e a dois grupos siloxanos ($-\text{Si-O-Si-}$). O deslocamento químico mais intenso em $-101,0$ ppm foi atribuído aos grupos silanóis isolados. Neste grupo, o silício está ligado a apenas uma hidroxila e a outros três grupos siloxanos. O fraco sinal em $-110,7$ ppm é relacionado ao silício ligado a apenas quatro grupos siloxanos (ILER, 1979; VANSANT, 1995).

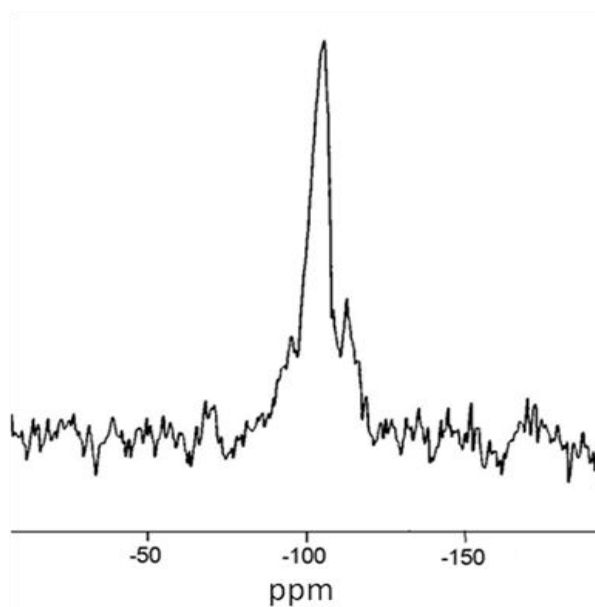


Figura 5.8 - Espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel ativada.

Após a imobilização do AMPTGA na superfície da sílica gel é observado o aparecimento de novos deslocamentos químicos característicos de ligações químicas entre os átomos de silício e de carbono. Como pode ser visto no espectro de RMN ^{29}Si da Sil-AMPTGA, Figura 5.9. O espectro de Sil-AMPTGA registrou dois deslocamentos químicos em -59 e -68 ppm relacionados ao silício ligado ao carbono, que corresponde às estruturas do tipo bidentada e tridentada, respectivamente. Os sinais em -100,0 ppm e -110,7 ppm são peculiares da sílica gel pura. O deslocamento químico em -100,0 ppm é atribuído aos grupos silanóis isolados ou livres e, o deslocamento químico em -100,7 ppm é correspondente ao silício ligado a quatro grupos siloxanos. Com isso comprova-se a imobilização do organossilano na superfície da sílica.

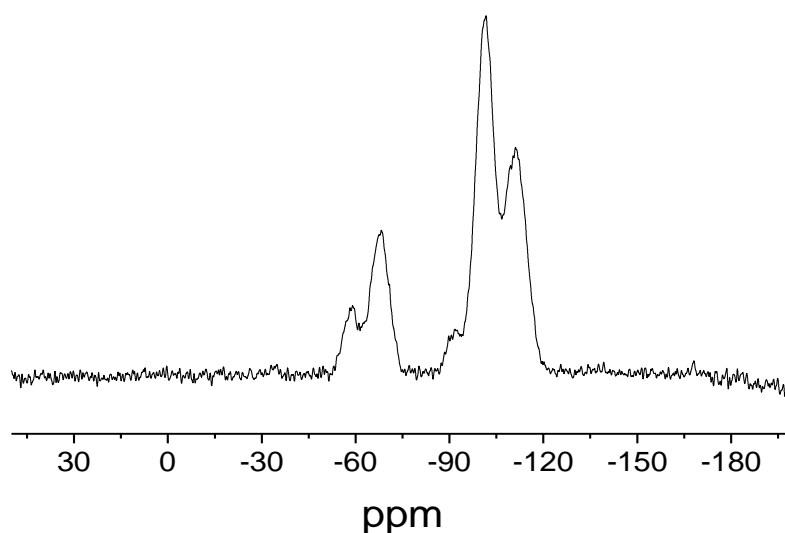


Figura 5.9 - Espectro de RMN ^{29}Si da sílica gel modificada (Sil-AMPTGA).

5.2.5 – Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 5.10 são apresentadas a curva termogravimétrica da Sil-AMPTGA e sua derivada, em comparação com a curva termogravimétrica da sílica gel pura. A sílica gel tem duas perdas de massa; a primeira perda de massa foi de 1,0% na faixa de 300-473 K correspondente às moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície, e a outra perda de massa de 2,6% no intervalo de temperatura entre 600 K à 1170 K. Esta perda é referente à condensação dos grupos silanóis.

A análise termogravimétrica da Sil-AMPTGA apresenta inicialmente uma perda de massa de 3,1% no intervalo que compreende 298 K à 392 K devido à água fisissorvida. Na faixa de temperatura entre 415 – 520 K, verificou-se uma perda de 1,2% corresponde à decomposição de parte da cadeia orgânica. Uma terceira perda de massa de 3,72% é observada no intervalo de 600 K até 1173 K, e atribuída tanto à decomposição da cadeia orgânica quanto ao enxofre encontrado nos poros e, também à condensação dos grupos silanóis. Geralmente quando ocorre a imobilização de moléculas orgânicas na superfície da sílica com sucesso, há uma grande perda de massa da sílica modificada, quando submetido à análise termogravimétrica. Porém neste caso, parte da molécula do AMPTGA ancorada foi

lixiviada durante os processos de funcionalização e lavagem, confirmada pelas caracterizações realizadas. Assim, era previsto que a perda de massa na análise termogravimétrica não fosse tão alta se comparado a outros sólidos como o próprio agente sililante utilizado (AMPTGA), dentre outras sílicas modificadas (ARAKAKI, 2000; 2002a; 2003; 2006; 2009a), pois apenas uma pequena quantidade das moléculas do AMPTGA permaneceram na sílica gel. Um resumo da análise termogravimétrica pode ser visto na Tabela 5.6.

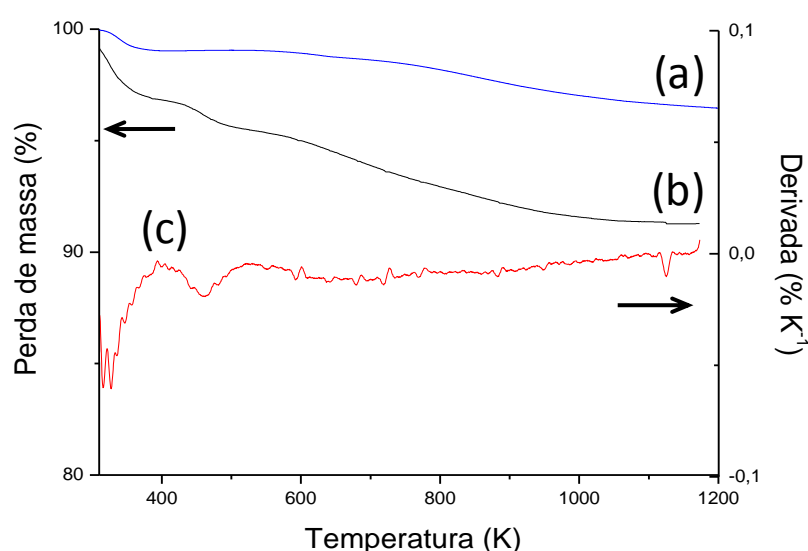


Figura 5.10 - Curvas termogravimétricas da sílica gel pura (a), da Sil-AMPTGA (b) e sua derivada (c).

Tabela 5.6 – Resumo dos percentuais de perda de massa (Δm) das superfícies Sil-AMPTGA e sílica gel pura nos intervalos de temperatura (ΔT).

Sílica gel		Sil-AMPTGA	
ΔT (K)	$\Delta m(\%)$	ΔT (K)	Δm (%)
300 - 473	1,0	298 - 392	3,1
600 - 1170	2,6	415 - 520	1,2
		600 - 1173	3,72

6.0 - CONCLUSÕES

Neste trabalho realizaram-se sínteses de híbridos inorgânico-orgânicos provenientes da sílica gel, 3-aminopropiltrimetoxissilano e ácido tioglicólico, pelo método que segue os princípios da Química Verde (LACERDA, 2005; SANSEVERINO, 2000). As reações envolveram previamente a síntese do novo agente sililante, denominado de AMPTGA e posteriormente a funcionalização da sílica gel com o agente sililante em questão. Que permitiu concluir que:

- A síntese do novo agente sililante, AMPTGA, utilizando-se o agente sililante AMPTS e a molécula de TGA, pelo processo sol-gel foi efetuada com sucesso. No entanto é importante destacar que apesar de ter sido proposta uma estrutura para o AMPTGA com base nas caracterizações, é necessário repetir a síntese para obter repetitividade e reprodutividade, e principalmente, realizar mais análises que contribuam para uma melhor elucidação da estrutura, além de estudos computacionais que também auxiliem nessa elucidação.
- A funcionalização da sílica gel com AMPTGA, utilizando água como solvente, à temperatura e atmosfera ambiente, não obteve o êxito esperado, pois parte da molécula do AMPTGA, referente ao TGA, foi lixiviada durante a síntese e/ou lavagem, confirmada pelas caracterizações realizadas. Porém pode-se ter descoberto uma nova rota de funcionalização de sílica gel pura utilizando ácido tioglicólico.
- A caracterização da sílica Sil-AMPTGA por análise elementar, medida da área superficial, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, RMN de ^{13}C e de ^{29}Si , e termogravimétrica foram similares aos encontrados para a sílica aminopropil (Sil-NH₂).
- O principal propósito deste trabalho foi de contribuir para a qualidade do meio ambiente, desenvolvendo sólidos adsorventes que venham a minimizar os níveis de poluição de metais em solução aquosa.

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELMALEK, F.; et al. **Optical fibre sensors sensitized by phenyl-modified porous silica prepared by sol–gel**. Sensors and Actuators B, 56:234, 1999.

ADAIME, M. B.; et al. **Estudo da determinação dos grupos silanóis (-Si-OH) em sílica - aplicação a materiais de recheio utilizados em cromatografia gasosa**. Química Nova, 20:267, 1997.

AIROLDI, C.; SANTOS, M. R. M. C. **Synthesis, Characterization, Chemisorption And Thermodynamic Data Involving Urea-Immobilized Silica**. J. of Mat. Chem., 4:1479, 1994.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. **Síntese e reatividade de sílica lamelar**. Química Nova, 23:88, 2000a.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. **O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais**. Química Nova, 23:496, 2000b.

AIROLDI, C.; et al. **Novas fases estacionárias à base de sílica para cromatografia líquida de alta eficiência**. Química Nova, 27:270, 2004.

AIROLDI, C.; SALES, J. A. A. **Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane + propane-1,3-diamine immobilized on silica gel**. Thermochimica Acta, 427:77, 2005.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros**. Química Nova, 22:246, 1999.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **Ethylenimine in synthetic routes of new silylating agent - Chelating ability of nitrogen and sulphur donor atoms after anchoring onto silica gel surface.** Polyhedron, 19:367, 2000.

ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. **Two Independent Routes to Synthesize Identical Silicas by Grafting Ethylenimine or 2-aminoethanethiol, Their Cation Adsorbing Abilities, and Thermodynamic Data.** J. Colloid Interface Sci., 249:1, 2002a.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **Chemisorption and Thermodynamic Data of the Interaction between a Chelate Free Acidic Center with Basic Groups Attached to Grafted Silicas.** J. Colloid Interface Sci., 249:290, 2002b.

ARAKAKI, L. N. H., et al. **Silica gel ethyleneimine and its adsorption capacity for divalent Pb, Cd, And Hg.** Thermochemica Acta, 440:176, 2006.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **A new organofunctionalized silica containing thioglycolic acid incorporated or divalent cations removal - A thermodynamic cation/basic center interaction.** Colloids and Surfaces A, 332:144, 2009a.

ARAKAKI, L. N. H.; et al. **Immobilization of ethylenesulfide on silica surface using acid and base catalysts.** J. of Thermal Analysis and Calorimetry, 97:383, 2009b.

ASWAL, V. K.; GOYAL, P. S. **Micellar structure and inter-micelle interactions in micellar solutions: Results of small angle neutron scattering studies.** Current Science, 80:972, 2001.

BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 6. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 550p.

BRINDELL, M.; et al. **Bioinorganic Photochemistry**, John Wiley & Sons, 2009. 381p.

BRITTO, P. F. de. **Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2-mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina**. Ilha solteira, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Unicamp, 2005. Dissertação de Mestrado.

BRUNAUER, S.; EMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. J. Am. Chem. Soc., 60:309, 1938.

CHOMAT, M.; et al. **Silica-based optical fibres with refractive index profiles tailored in a region of 1.46–1.62 for fibre-optic chemical detection**. Sensors and Actuators B, 107:93, 2005.

CLARK, J. H.; MACQUARRIE, D. J.; PRICE, P. M. **Modified silicas for clean technology**. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 101, 2000.

COLLINS, C. H.; et al. **Determinação da espessura da camada polimérica de fases estacionárias imobilizadas para cromatografia líquida de alta eficiência por termogravimetria**. Química Nova, 31:417, 2008.

COLTHUP, N. B.; et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. Academic Press, 1991. 503p.

CORMA, A. **From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis**. Chem. Rev., 97:2373, 1997.

DAVIS, S. A.; DUJARDIN, E.; MANN, S. **Biomolecular inorganic materials chemistry**. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7:273, 2003.

FADEEV, A. Y.; MINGALYOV P. G.; ORISHCHENKO, N. V. **Study of correlations between fine structure of bonded layer and affinity properties of silicas with attached cyclic oligopeptides.** J. Chrom. A, 777:249, 1997.

FARIAS, R. F. de (Org.). **Química de coordenação fundamentos e atualidade.** 2. ed. São Paulo: Átomo, 2009. 420p.

FONSECA, M. G. da; et al. **Silica gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper from aqueous/ethanolic solutions.** Talanta, 63:317, 2004a.

FONSECA, M. G. da; et al. **Thioglycolic acid grafted onto silica gel and its properties in relation to extracting cations from ethanolic solution determined by calorimetric technique.** J. Colloid Interface Sci., 273:211, 2004b.

FRANSEN, N.; et al. **'Click' silica immobilisation of metallo-porphyrin complexes and their application in epoxidation catalysis.** J. of Organometallic Chem., 694:2153, 2009.

GHOSH, N. N.; PRAMANIK, P. **Synthesis of nano-sized ceramic powders using precipitated silica in aqueous sol-gel method.** Nanostructured Materials, 8:141, 1997.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements.** Butterworth-Heinemann, 1984. 1600p.

GRIMES, B. A.; et al. **Flow-through pore characteristics of monolithic silicas and their impact on column performance in high-performance liquid chromatography,** J. of Chrom. A, 1216: 2625, 2009.

GULIANTS, V. V.; SHIJU, N. R. **Recent developments in catalysis using nanostructured materials**. Applied Catalysis A, 356:1, 2009.

HE, Z.W.; LIU, X.Q.; XU, D.Y.; WANG, Y.Y. **Effect of annealing on the properties of low-k nanoporous SiO₂ films prepared by sol-gel method with catalyst HF**. Microelectronics Reliability, 46:2062, 2006.

ILER, R. K. **The chemistry of silica**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

KE, Y. C.; STROEVE, P. **Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites**. Elsevier, 2005.

KUNG, H. H.; KUNG, M. C. **Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis**. Catalysis Today, 97:219, 2004.

LACERDA, P. S. B. de; JONES JUNIOR, J.; SILVA, F. M. **Desenvolvimento sustentável e química verde**. Química Nova, 28:103, 2005.

LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; PAVIA, D. L. **Introduction to spectroscopy**. Thomson Brooks, 2001. 680p.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna - HPLC / CLAE**. São Paulo: Átomo, 2009. 382p.

LEBEAU, B.; et al. **Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures**. Chem. Rev., 102:4093, 2002.

LEGRAND, A. P. **The surface properties of silicas**. Paris: John Wiley & Sons, 1998. 470p.

MACCRAITH, B. D.; MCDONAGH, C.; WENCEL, D. **High performance optical ratiometric sol–gel-based pH sensor**. *Sensors and Actuators B*, 139: 208, 2009.

PAGLIARO, M. **Silica-based materials for advanced chemical applications**. Cambridge: RSC, 2009. 208p.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. *Química Nova*, 28: 544, 2005.

RYKOWSKA, I.; WASIAK, W. **Recent advances in gas chromatography for solid and liquid stationary phases containing metal íons**. *J. of Chrom. A*, 1216:1713, 2009.

SANSEVERINO, A. M. **Síntese orgânica limpa**. *Química Nova*, 23:102, 2000.

SCHICK, M. J. **Colloidal silica fundamentals and applications**. CRC Press, 2006. 884p.

SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica. Tradução de Roberto de Barros Faria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848p.

VANSANT, E. F.; VOORT, V. D.; VRANCKEN, K. C. **Characterization and chemical modification of the silica surface**. *Elsevier*, 93:59, 1995.

ZHURAVLEV, L. T.; DAVYDOV, V. Y.; KISELEV, A. V. **Study of the Surface and Bulk Hydroxyl Groups of Silica by Infra-red Spectra and D2O-exchange**. *Trans. of the Faraday Soc*, 60:2254, 1964.

ZHURAVLEV, L.T. **The surface chemistry of amorphous silica**. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A*, 173:1, 2000.